

ETUDE DE L'ELIMINATION D'UN COLORANT CATIONIQUE (Cristal Violet) PAR (H₂O₂/UV) et (S₂O₈²⁻/UV) EN SOLUTION AQUEUSE

Reçu le 06/02/2008 – Accepté le 15/06/2008

Résumé

La phototransformation du Cristal violet a été étudiée à 254 nm par deux procédés d'oxydation avancés : H₂O₂/UV et S₂O₈²⁻/UV. Les résultats obtenus ont montré que la vitesse d'élimination de ce composé a été plus rapide par (H₂O₂/UV) et (S₂O₈²⁻/UV) que par la photolyse directe UV. Ce fait est attribué à la participation des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\cdot-}$ lesquels réagissent très rapidement. L'influence des paramètres tels que la dose en substrat, en H₂O₂ et en S₂O₈²⁻ a permis de mieux situer l'efficacité de ces techniques. Ainsi une augmentation de la concentration en colorant a retardé sa disparition par photolyse directe UV alors que celle de H₂O₂ et de S₂O₈²⁻ l'a accéléré. D'autre part les résultats expérimentaux ont montré que le radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ est plus sélectif que le radical $\cdot\text{OH}$ et pourrait être, par conséquent, plus efficace dans le cours de la dégradation de ce colorant.

Mots clés: Cristal violet, H₂O₂, S₂O₈²⁻, rayonnement, milieu aqueux.

Abstract

The phototransformation of Crystal violet has been studied at 254 nm by two advanced oxidation process H₂O₂/UV and S₂O₈²⁻/UV. The obtained results showed that the elimination rate of this compound has been more faster with both H₂O₂/UV and S₂O₈²⁻/UV than with direct UV photolysis. This fact is attributed to the participation of the radicals $\cdot\text{OH}$ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ which react rapidly with the dye. The influence of parameters such as the amount in dye, in H₂O₂ and S₂O₈²⁻ has allowed situating the efficiency of these techniques. Thus, an increasing of the concentration in dye has retarded its elimination by direct UV photolysis whereas its elimination with H₂O₂ and S₂O₈²⁻ has been accelerated. Moreover, the experimental results showed that the radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ is more selective than the $\cdot\text{OH}$ and could be consequently more efficient in the degradation process of this dye.

Keywords: Crystal Violet, H₂O₂, S₂O₈²⁻, radiation, aqueous medium.

S. ALIOUCHE*
S. BELAIDI,
K. DJEBBAR
T. SEHILI

Laboratoire des Sciences et Technologie
de l'Environnement, Faculté des
Sciences Exactes.
Université Mentouri- Constantine
Algérie
*E-mail : alsihame@yahoo.fr

ملخص

تمت دراسة التفكك الضوئي للكريستال البنفسجي عند 254 nm بطريقتين متقدمتين للأوكسدة هما H₂O₂/UV و S₂O₈²⁻/UV

النتائج المتحصل عليها بينت لنا أن سرعة إزالة الصبغ بواسطة H₂O₂/UV و S₂O₈²⁻/UV كانت أسرع مقارنة مع التفكك الضوئي المباشر UV و هذا راجع إلى مشاركة الجذرين $\cdot\text{OH}$ و $\text{SO}_4^{\cdot-}$ اللذان يتفاعلان بسرعة بتأثير بعض العوامل مثل تركيز المركب، تركيز H₂O₂ و S₂O₈²⁻ سمح لنا بمعرفة فعالية هاتين التقنيتين كذلك الزيادة في تركيز الصبغ أدت إلى التأخير في إزالته بواسطة التفكك الضوئي المباشر، غير أنه مع H₂O₂ و S₂O₈²⁻ أدت إلى الإسراع في اختزاله. من ناحية أخرى، النتائج بينت لنا أن الجدر $\text{SO}_4^{\cdot-}$ أكثر اختيارية مقارنة مع الجدر $\cdot\text{OH}$ وبالتالي الأكثر فعالية في عملية إزالة هذا الصبغ.

الكلمات المفتاحية: الكريستال البنفسجي CV، الأشعة UV، H₂O₂، S₂O₈²⁻، وسط مائي.

I- INTRODUCTION

L'utilisation massive des colorants synthétiques dans le secteur industriel, particulièrement celui du textile, a engendré une pollution de l'environnement aqueux par le rejet de ses effluents dans les rivières. De ce fait, ils peuvent conduire par voie de conséquence à une destruction importante de la faune et de la flore [1,2]. Cependant ces substances toxiques ont pu être réduites à des doses non dangereuses voire éliminées grâce d'une part, à une législation rigoureuse et d'autre part, aux traitements chimiques mis en œuvre antérieurement: les échanges ioniques [3,4], les procédés de floculation/coagulation [5], les procédés d'adsorption sur différents supports [6-9], les procédés biologiques [10-12] et plus récemment la dégradation par les radiations UV et par les procédés d'oxydation avancées [13-16]. L'efficacité de ces derniers systèmes réside essentiellement en la production in situ de radicaux hydroxyles, qui sont considérés comme des espèces très réactives vis-à-vis de plusieurs composés organiques [17] (constante de vitesse de l'ordre de 10^7 à 10^{10} $\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ BUXTON *et al* 1988). Ces techniques qui sont des plus prometteuses seront donc appelées à jouer un rôle important dans le processus de décontamination de l'environnement, en lui fournissant un moyen de minéralisation très efficace de ces polluants. Cette étude a été entreprise pour évaluer et comparer l'efficacité de la photolyse directe UV à 254 nm et celle des procédés $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$. L'étude de l'influence des paramètres comme la dose en H_2O_2 , en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et la concentration en substrat permettra de mieux situer le degré d'efficacité de ces deux procédés photochimiques.

II- MATERIELS ET METHODES

Les solutions mères en Cristal violet (fourni par le département de Chimie Université Mentouri Constantine) de concentration 10 ppm, ont été préparées par dissolution respective de leur sel dans l'eau bidistillée à l'obscurité et sous agitation magnétique pour faciliter la dissolution. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. La structure du cristal violet est représentée en figure 1.

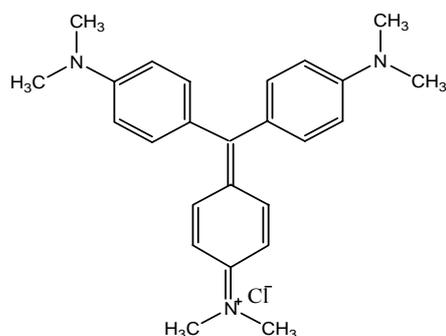


Figure 1: Structure du Cristal violet

Les solutions mères de H_2O_2 (Fluka : 30% non stabilisée) ont été préparées à partir de la solution commerciale. Les expériences d'irradiation à 254 nm, ont été réalisées dans une enceinte cylindrique, comprenant un réacteur tubulaire de 2 cm de diamètre, de 3 lampes UV « germicides » à vapeur de mercure basse pression et entourant ce réacteur dans une symétrie parfaite. Il est à préciser que tout le dispositif interne est placé dans le sens vertical de l'enceinte d'irradiation.

L'évolution spectrale et les mesures de la densité optique des solutions du colorant, à différents temps de réaction ont été suivies par spectrophotométrie UV/Visible. Le spectrophotomètre utilisé est de type " Helios α -Unicam Spectronic".

III- RESULTATS ET DISCUSSION

III-1- Propriétés Spectrophotométriques du Cristal violet

Le Cristal violet (10^{-5} M, pH = 6.80) présente 3 bandes d'absorption où la plus intense est située à 592 nm avec un coefficient d'extinction $\epsilon = 101270 \pm 100 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A 254 nm, le coefficient d'absorption molaire ϵ est de l'ordre de $12800 \pm 100 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

III-2- Photolyse à 254 nm

Les expériences de photolyse directe UV à 254 nm ont été effectuées en réacteur tubulaire, en milieu dilué et sans agitation. L'examen de la figure 2 montre l'évolution cinétique du processus de décoloration du colorant pour différentes concentrations, en fonction du temps d'irradiation.

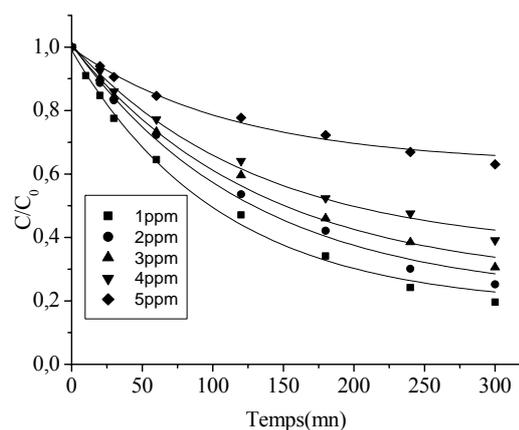


Figure 2: Photolyse du cristal violet à 254 nm
Evolution de la concentration du cristal violet en fonction du temps

Les résultats obtenus permettent de déduire que le Cristal Violet devient très difficilement photolysable lorsque les doses en substrat augmentent. En effet, lorsque la concentration varie de 1 ppm à 3 ppm, on observe que les valeurs des paramètres telles que : $t_{50\%}$, $t_{60\%}$, et $t_{70\%}$

**ETUDE DE L'ELIMINATION D'UN COLORANT CATIONIQUE (Cristal Violet)
PAR (H₂O₂/UV) et (S₂O₈²⁻/UV) EN SOLUTION AQUEUSE**

augmentent sensiblement. Ces temps deviennent très longs pour les concentrations les plus élevées; voir tableau 1.

Tableau 1 : Valeurs des paramètres: $t_{50\%}$ $t_{60\%}$ $t_{70\%}$ caractérisant le processus de décoloration du colorant à différentes concentrations

[Substrat] ppm	$t_{50\%}$ minutes	$t_{60\%}$ minutes	$t_{70\%}$ minutes
1	98.25	138.62	202.03
2	129.65	181.83	283.13
3	152.32	222.81	-
4	198.54	-	-
5	-	-	-

Non atteint

Une étude cinétique montre que ce processus peut être décrit par une cinétique apparente d'ordre 1, figure 3. Les constantes cinétiques apparentes sont reportées dans le tableau 2.

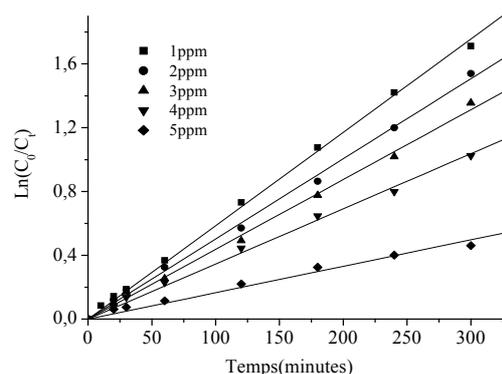


Figure 3 : Etude cinétique du processus de décoloration du cristal violet par photolyse

Tableau 2 : Constantes cinétiques apparentes du cristal violet obtenues par photolyse directe UV (254 nm)

Concentration du colorant (ppm)	Constante apparente (mn ⁻¹)	Coefficient de corrélation (R)
1	$5.85 \cdot 10^{-2}$	0,99955
2	$5.02 \cdot 10^{-2}$	0,99872
3	$4.37 \cdot 10^{-2}$	0,99822
4	$3.46 \cdot 10^{-2}$	0,99872
5	$1.66 \cdot 10^{-2}$	0,99506

III-3- Photooxydation par H₂O₂/UV

III-3-1- Oxydation thermique par H₂O₂

Avant de commencer l'étude du processus du cristal violet par H₂O₂/UV, il est nécessaire de vérifier les

possibilités de réaction d'oxydation pouvant se produire entre le colorant et H₂O₂ en l'absence de rayonnement UV à 254 nm. Ainsi, l'évolution thermique d'un mélange constitué par 3 ppm de colorant et de 10⁻³ M de peroxyde d'hydrogène, a été suivi au cours du temps et par balayage spectrophotométrique entre 200 et 800 nm. Les résultats présentés en figure 4, montrent que le spectre de notre substrat n'a subi aucune variation, principalement sur le plan structural où l'on n'a observé aucune apparition de nouvelles bandes.

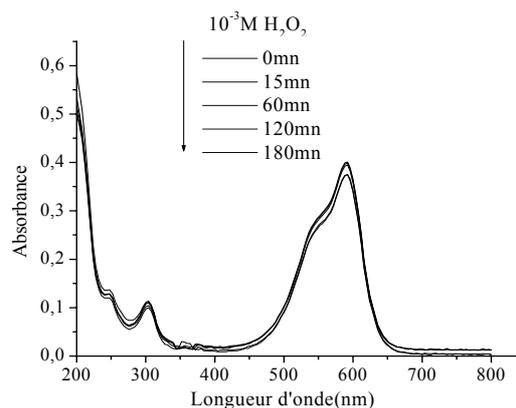


Figure 4: Evolution thermique mélange : Cristal violet (3ppm)-H₂O₂ (10⁻³ M)

Cependant pour les concentrations plus élevées en H₂O₂ (10⁻² et 10⁻¹ M), nous avons remarqué d'une part un changement sur le spectre global des deux mélanges, notamment, dans la zone comprise entre 200 et 350 nm qui est marqué par la disparition des bandes situées à 300 et 254 nm et d'autre part à une diminution sensible de l'absorbance de la bande la plus intense (592 nm). Ce qui pourrait donc être attribué en premier lieu à la somme des deux spectres du colorant et du peroxyde d'hydrogène et

en second lieu à une probable oxydation partielle du colorant pour les concentrations fortes en peroxyde d'hydrogène. Sur la base de ces résultats nous avons décidé d'orienter nos expériences sur la concentration en H₂O₂ inférieure à 10⁻² M afin de bien montrer l'efficacité intrinsèque du procédé H₂O₂/UV.

Un exemple d'évolution thermique du mélange : Cristal Violet (3ppm)-H₂O₂ (10⁻¹ M) est montré en figure 5.

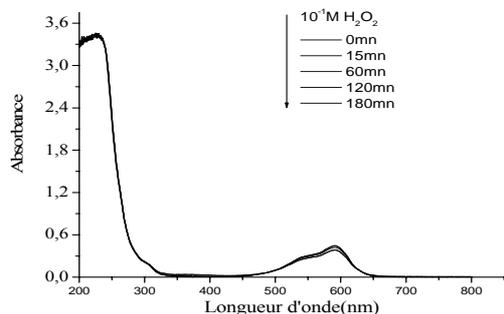


Figure 5: Evolution thermique mélange : cristal violet (3ppm)-H₂O₂ (10⁻¹ M)

III-3-2- Procédé H₂O₂/UV

La figure 6 décrit l'évolution spectrale d'une solution de cristal violet (3 ppm) lors de sa photooxydation par H₂O₂/UV ([H₂O₂]= 10⁻³ M) à 254 nm. On constate que la décoloration est atteinte au bout de 35 minutes et elle est plus rapide que celle obtenue par photolyse directe à cette même longueur d'onde. Ce fait pourrait être attribué à la génération des radicaux [•]OH produits par la photolyse de H₂O₂ toujours à 254 nm. Ce qui a conduit à la disparition progressive de la bande la plus intense et de celles situées entre 200 et 300 nm qui sont caractéristiques des transitions des cycles aromatiques π-π* et n-π*. Cependant nous ne pouvons parler de minéralisation totale à ce stade car si les composés aromatiques disparaissent, les aliphatiques pourraient subsister dans le milieu.

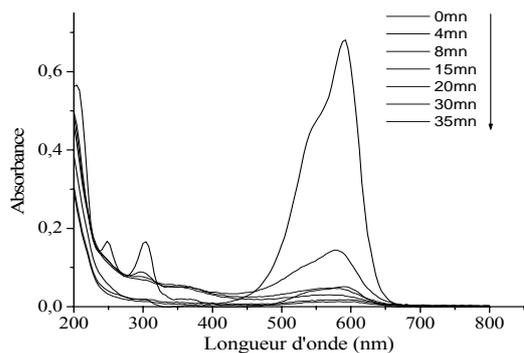


Figure 6: Evolution spectrale du processus de décoloration du Cristal violet (3ppm)-H₂O₂ (10⁻³M) à (254nm)

III-3-2-1- Influence de la concentration de H₂O₂

En se reportant à la figure 7, il est intéressant de noter que le processus de décoloration est fortement accéléré lorsque la dose en H₂O₂ augmente. Ce qui se traduit par une diminution des différents temps tels que : t_{50%}, t_{90%},

t_{100%} et une augmentation des vitesses initiales V₀. Ceci serait dû à une plus forte participation des radicaux [•]OH existant dans le milieu réactionnel.

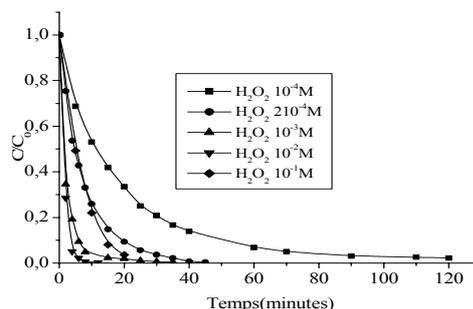


Figure 7: Processus de décoloration du cristal violet par H₂O₂/UV. Influence de la concentration en H₂O₂

Cependant pour des concentrations plus élevées en H₂O₂ (10⁻¹ M), on a observé un accroissement de ces temps et une réduction des vitesses initiales (V₀). Cette anomalie pourrait être attribuée à un effet de piégeage des radicaux OH[•] par H₂O₂. Ce qui conduit donc à optimiser son utilisation en tant que sensibilisateur. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.

Tableau 3: Valeurs des paramètres t_{50%}, t_{60%}, t_{70%} et (V₀) caractérisant le processus de décoloration du colorant. Influence de la concentration en H₂O₂

[H ₂ O ₂] ₀ M	t _{50%} minutes	t _{90%} minutes	t _{100%} minutes	(V ₀) mg.l ⁻¹ mn ⁻¹
10 ⁻⁴	11.57	51.25	>120	5.03 10 ⁻²
2.10 ⁻⁴	4.73	19.78	48.2	9.63 10 ⁻²
10 ⁻³	1.66	14.65	35.12	23.5 10 ⁻²
10 ⁻²	1.66	3.70	12.08	≈23.5 10 ⁻²
10 ⁻¹	4.73	14.65	≈32	≈9.63.10 ⁻²

Par ailleurs, le processus de décoloration du cristal violet par H₂O₂/UV est décrit correctement par une cinétique apparente d'ordre 1 se reporter à la figure 8 et dont les constantes apparentes sont consignées dans le tableau 5.

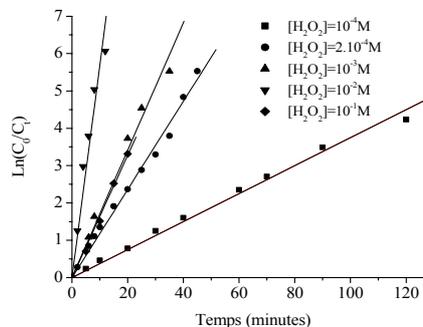


Figure 8: Etude cinétique du processus de décoloration du cristal violet par H₂O₂/UV(254 nm)

**ETUDE DE L'ELIMINATION D'UN COLORANT CATIONIQUE (Cristal Violet)
PAR (H₂O₂/UV) et (S₂O₈²⁻/UV) EN SOLUTION AQUEUSE**

Tableau 4: Constantes cinétiques apparentes obtenus lors de la photolyse directe UV du Cristal violet (254 nm).

[H ₂ O ₂] ₀ M	Constante apparente (mn ⁻¹)	Coefficient de corrélation (R)
10 ⁻⁴	3.74.10 ⁻²	0,99753
2.10 ⁻⁴	11.810 ⁻²	0,99555
10 ⁻³	17.05.10 ⁻²	0,99251
10 ⁻²	56.6.10 ⁻²	0,97837
10 ⁻¹	16.6.10 ⁻²	0,99837

III-4- Photooxydation par S₂O₈²⁻/UV

III-4-1- Etude thermique du mélange (CV - S₂O₈²⁻)

Comme avec le peroxyde d'hydrogène, nous avons mené une étude thermique du mélange contenant le Cristal violet (3ppm) et le persulfate de potassium (10⁻⁵, 10⁻⁴M), en absence de rayonnement UV. L'évolution thermique a été suivie par un balayage spectrophotométrique entre 200 et 800 nm et pour différents temps de réaction, figure 9.

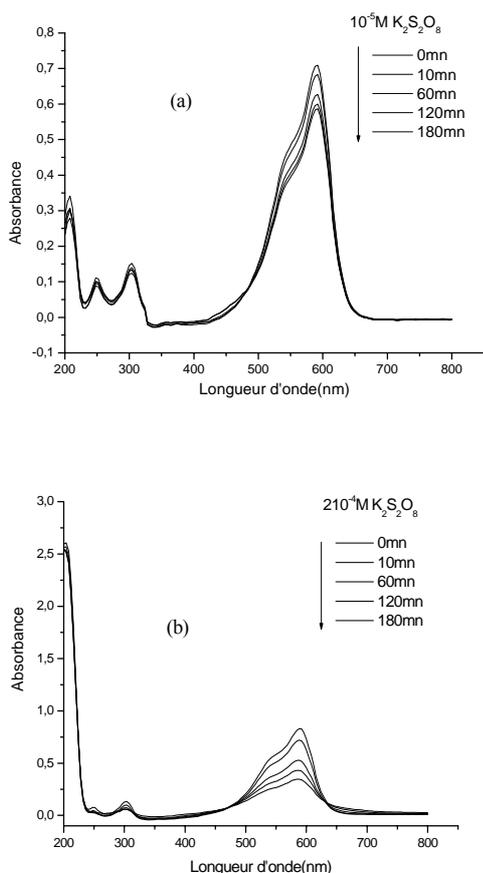


Figure 9: Evolution spectrale du processus de décoloration du CV (3ppm) par K₂S₂O₈ à différentes concentrations ; (a) : 10⁻⁵M , (b) : 210⁻⁴M

D'après les résultats obtenus, nous avons constaté une certaine sensibilité de ce colorant vis-à-vis au persulfate. En effet, le processus de décoloration est significatif lorsque la concentration en persulfate est supérieure à 10⁻⁵M. En effet après 180 minutes d'irradiation, le taux de dégradation de ce colorant en présence du persulfate, est de l'ordre de: 15,4% (10⁻⁵M), de 58.8% (210⁻⁴M); suggérant ainsi, une possible transformation ou l'élimination du colorant par le biais d'interactions entre ces deux réactifs.

De plus, nous avons observé pour ces concentrations, des diminutions de densités optiques plus importantes au niveau de la bande principale au cours du même temps de réaction. Cette étude thermique nous a permis de prendre en considération les doses de ce composé afin de faire apparaître l'efficacité propre du procédé S₂O₈²⁻/UV.

III-4-2- Procédé S₂O₈²⁻/UV

La photolyse de l'ion persulfate (S₂O₈²⁻) à 254 nm conduit à la formation du radical SO₄^{•-}. Le radical obtenu est un puissant oxydant (E⁰_{SO₄^{•-}/SO₄²⁻ = 2,43 Volt qui présente une très large bande d'absorption entre 300 et 600 nm, avec un maximum au environs de 310 nm et un coefficient d'absorption molaire de l'ordre de 1300 ± 300 l mol⁻¹cm⁻¹. [18,19]}

Les résultats obtenus ont montré que la vitesse d'élimination de ce composé a été rapide par S₂O₈²⁻/UV. Cet état de fait est attribué à la participation des radicaux SO₄^{•-} lesquels réagissent très rapidement (K_{SO₄^{•-} est de l'ordre de 10⁹ l.mol⁻¹s⁻¹), figure 10.}

Nous constatons aussi que la décoloration dépend de la dose de persulfate utilisée puisque la vitesse de cette décoloration, s'accroît en même temps que l'augmentation de la concentration de ce réactif et que les bandes principales localisées à 592 nm, disparaissent au bout de 60 minutes pour la plus faible dose, soit 10⁻⁵M et au bout de 25 minutes pour la plus forte, soit 10⁻³M. Cette décoloration, pourrait être liée à la destruction progressive de la bande la plus intense absorbant dans le visible du système conjugué qui est responsable de la couleur des transitions caractéristiques des cycles aromatiques constituant la molécule à savoir: π-π* et η-π*.

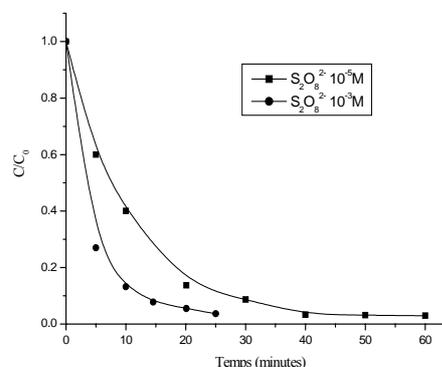


Figure 10 : Processus de décoloration du CV par S₂O₈²⁻ Influence de la concentration en S₂O₈²⁻

III-5- Etude comparative de la photooxydation du CV par les deux systèmes H_2O_2/UV et $S_2O_8^{2-}/UV$

A travers ces résultats, il apparaît clairement que les radicaux $SO_4^{\cdot -}$ et OH^{\cdot} participent à l'oxydation du substrat. En comparant les résultats obtenus par H_2O_2/UV et $S_2O_8^{2-}/UV$, nous pouvons conclure à une efficacité supérieure du second système par rapport au premier, particulièrement, lorsque la concentration du réactant augmente, figure 11.

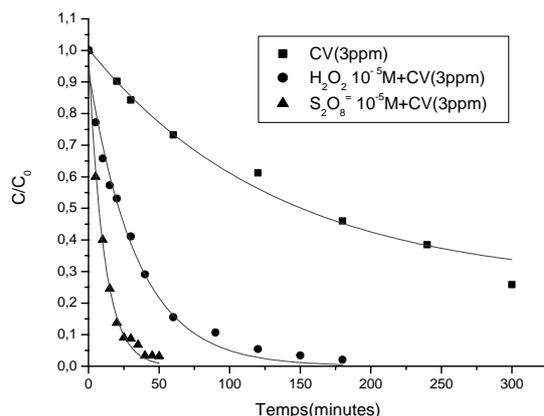


Figure 11 : Etude comparative de la photooxydation du CV par H_2O_2/UV et $S_2O_8^{2-}/UV$ à 254 nm

Cependant, ces résultats sont relatifs, car il y a une part d'oxydation thermique à prendre en considération lorsque la dose en persulfate est élevée, tableau 5.

Tableau 5: Comparaison des temps de disparition du Cristal violet (3ppm) par les procédés H_2O_2/UV et de $S_2O_8^{2-}/UV$.

Système Oxydant	$10^{-5} M$	$10^{-4} M$	$2.10^{-4} M$	$10^{-3} M$
Temps (min) H_2O_2/UV	180	120	45	35
Temps (min) $S_2O_8^{2-}/UV$	60	40	-	25

CONCLUSION

Le travail présenté dans cette étude a pour but d'étudier l'élimination d'un colorant cationique en milieu dilué d'une part par photolyse directe UV à 254 et d'autre part par un procédé d'oxydation avancée: H_2O_2/UV et $S_2O_8^{2-}/UV$. Les résultats obtenus ont démontré que l'efficacité de ces derniers systèmes a été nettement supérieure comparativement à celle de la photolyse directe UV.

L'influence des paramètres comme la concentration en H_2O_2 et en $S_2O_8^{2-}$ a permis d'augmenter sensiblement l'efficacité du procédé H_2O_2/UV et de $S_2O_8^{2-}/UV$ en restant toutefois dans les limites optimales de son utilisation. Le développement de ce procédé à l'échelle industrielle et en particulier dans le domaine du traitement des eaux résiduaires industrielles nécessite cependant des travaux similaires sur des effluents industriels réels, afin de vérifier l'efficacité de ces procédés dans des milieux plus complexes et d'en évaluer ainsi les coûts du traitement.

REFERENCES

- [1] Sauer T, Gesconato Neto G. Jose H.J, Moreira R.f P.M. *Journal of Photochem. Photobiol A : Chemistry*, 149 (2002), 147-154.
- [2] Galindo C, Jacques P, and Kalt A, *Chemosphere* 45(2002), 997.
- [3] Dusart O and Serpaud B. *La tribune de l'eau*. 44, (1991), 15-22.
- [4] Perineau F, Moliner J. and Gazet A. (1983). *Wat. Res.*, 17, 5, (1983), 559-567.
- [5] Linsheng Z and Dobias B. *Water Treatment*. 7, (1992), 221-232.
- [6] Mc kay G. and Al Duri B A.A. *Colourage*. 35, 20, (1988), 24-28.
- [7] Specchiar V, Ruggeri B. and Gianetto. *Chem. Eng. Comm.* 68 (1988) 99-117.
- [8] Sethuraman v.v. and Raymahashay B. C. *Env.Sci.Tech*. 9,(1975), 1139-1140
- [9] McKay G., Otterburn M.C. *Water, Air and Soil Pollution*. 24, (1985) 307-322.
- [10] Paprowicz J. and Slodezyk S. *Env. Tech .Let.* 9, (1988), 271-280.
- [11] Porter J.J. and Snider E.H. *Journal W.P.C.F.* 5, (1976), 926-935.
- [12] Ogawa T, Yatom C., Idaka E. and Kamiya H. *Journal S.D.C.* 102, (1986), 12-14.
- [13] Milano J.C. Loste-Berdot P. and Vernet J.L. *Environ. Techn.* 16, (1994), 329-341
- [14] Al-Quaradawi S. and Salman RS. *Journal of Photochem. Photobiol. A Chemistry*: 148, (2002), 161-168.
- [15] Daneshvar N. Salari D. and Khataee A.R. *Journal of Photochem. Photobiol. A: Chemistry*; 157, (2003), 111-116.
- [16] Gomes Da Silva C. and Luis Faria J. *Journal of Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 157,(2003), 133-143.
- [17] Buxton G.U, Greenstock C.L., Helman W.P. and Ross A.B. *J. Phys. Chem.* 17(2),(1988), 513-886.
- [18] Huang K.C, Richard A. and Hoag C.G.E. *Chemosphere*. 49(24), (2002), 413-420.
- [19] Ivanov K.I., Glebov E.M, Plyusnin V.F., Ivanov Y.V., Givin V.P. and Bazhin N.M., *Journal of Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 133, (2000), 99-104.